

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

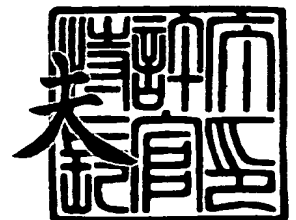
出願番号 特願2003-091717
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-091717]

出願人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 EP-0443701

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 木島 健

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井上 一

 【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090387

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 布施 行夫

 【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】**【識別番号】** 100090398**【弁理士】****【氏名又は名称】** 大淵 美千栄**【電話番号】** 03-5397-0891**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 039491**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9402500**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塗布用セラミックス材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複合酸化物を含む原材料を白金族元素触媒の存在下で攪拌することを含み、塗布用セラミックス材料の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記原材料は、前記複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料である、塗布用セラミックス材料の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、

前記原材料は、前記複合酸化物に加えて、該複合酸化物に対して触媒作用を有する常誘電体材料を含む、塗布用セラミックス材料の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、

前記常誘電体材料は、構成元素中に S i または G e を含む酸化物、または構成元素中に S i および G e を含む酸化物からなる、塗布用セラミックス材料の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載された塗布用セラミックス材料の製造方法を用いて形成された、塗布用セラミックス材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗布用セラミックス材料およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

現在、半導体装置（例えば、強誘電体メモリ（F e R A M））に適用される強誘電体膜として、ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、P b Z r T i O 系）や層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、B i L a T i O 系、B i T i O 系、S r B i T a O 系）が提案されている。

【0003】

これらの強誘電体膜の形成方法として、ゾル・ゲル材料やMOD材料を用いた塗布法が知られている。この塗布法は、スパッタ法に比べて膜の組成制御が容易であること、パーティクルの発生がないこと、などの特徴を有する。

【0004】

本発明の目的は、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができる、塗布用セラミックス材料の製造方法、およびセラミックス材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる塗布用セラミックス材料の製造方法は、複合酸化物を含む原材料を白金族元素触媒の存在下で攪拌することを含む。

【0006】

本発明によれば、白金族元素触媒の存在下で複合酸化物を攪拌することにより、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができるセラミックス材料を製造できる。

【0007】

本発明の製造方法において、前記原材料は、前記複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料であることができる。また、前記原材料は、必要に応じて、ゾル・ゲル原料にMOD原料を含むことができる。

【0008】

本発明の製造方法において、前記原材料は、前記複合酸化物に加えて、該複合酸化物に対して触媒作用を有する常誘電体材料を含むことができる。ここで、前記常誘電体材料は、構成元素中にS iまたはG eを含む酸化物、または構成元素中にS iおよびG eを含む酸化物からなることができる。

【0009】

本発明にかかる塗布用セラミックス材料は、本発明の塗布用セラミックス材料の製造方法を用いて形成される。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる実施の形態の一例について説明する。

【0011】

本実施の形態にかかる塗布用セラミックス材料の製造方法は、複合酸化物を含む原材料を白金族元素触媒の存在下で攪拌することを含む。すなわち、図1に示すように、本実施の形態では、容器1内に、白金族元素触媒2および複合酸化物を含む原材料3を入れる。そして、原材料3を攪拌機4によって攪拌することによりセラミックス材料を得ることができる。原材料3を攪拌することにより、白金族元素触媒2と原材料3とを効率よく均一に接触させることができる。このようにして調製されたセラミックス材料は、後の実施例でも記載するように、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができ、しかも経時的变化がなく安定している。

【0012】

白金族元素触媒の存在によって優れたセラミックス材料が得られる理由としては、白金族元素の触媒作用によって、ゾル・ゲル原料のアルコール交換反応が促進されることによると考えられる。

【0013】

白金族元素触媒としては、白金、ルテリウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムをあげることができる。触媒の形態としては、プレート状、メッシュ状、粒状など、特に限定されず、各種の形態をとりうる。触媒と原材料との接触面積を大きくすることを考慮すると、触媒はメッシュ状、粒状の形態をとることが望ましい。触媒は、原材料の攪拌が終了したら除去される。

【0014】

本実施の形態において、原材料は、複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料であることができる。また、原材料は、必要に応じて、ゾル・ゲル原料にMOD原料を含むことができる。

【0015】

ゾル・ゲル原料は、具体的には次のようにして調整することができる。まず、炭素数が4以下よりなる金属アルコキシドを混合し、加水分解および重縮合を行う。この加水分解および重縮合によって、 $M-O-M-O\cdots$ の強固な結合がで

きる。このとき得られるM-O-Mの結合は、セラミックスの結晶構造（ペロブスカイト構造）に近い構造を有する。ここで、Mは金属元素（例えば、Bi、Ti、La、Pbなど）であり、Oは酸素を示す。次に、加水分解および重縮合を行うことにより得られた生成物に溶媒を加え、原料を得る。こうして、ゾル・ゲル原料を調整することができる。

【0016】

MOD原料としては、例えば、セラミックス膜の構成元素同士が直接または間接的に連続して接続された多核金属錯体原料を挙げることができる。MOD原料は、具体的にはカルボン酸の金属塩を挙げることができる。カルボン酸としては、酢酸、2-エチルヘキサン酸などを挙げることができる。金属としては、例えば、Bi、Ti、La、Pbなどを挙げることができる。MOD原料においても、ゾル・ゲル原料と同様に、M-Oの結合を有する。しかし、M-O結合は、重縮合を行って得られるゾル・ゲル原料のように連続した結合にはなっておらず、また、結合構造もリニア構造に近くペロブスカイト構造とはかけ離れている。

【0017】

また、原材料は、ゾル・ゲル原料やMOD原料などの複合酸化物が化学量論的組成に調整され、かつこれらの混合物には複合酸化物に含まれる金属材料（例えば、Pb、Bi）を、前記化学量論的組成に対して過剰に含ませることができる。

【0018】

本実施の形態において、原材料は、複合酸化物に加えて、該複合酸化物に対して触媒作用を有する常誘電体材料を含むことができる。原材料中に強誘電体を構成する複合酸化物に加えて、常誘電体材料が混在することにより、複合酸化物の結晶化過程において、複合酸化物の一部の構成元素が常誘電体材料の構成元素と置換して結晶化温度を低下させることができる。

【0019】

ここで、常誘電体材料は、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物からなることができる。

【0020】

このような常誘電体材料としては、例えば、構成元素中に Si または Ge を含む酸化物、または構成元素中に Si および Ge を含む酸化物を採用することができる。かかる酸化物は、 ABO_X または BO_X で表される常誘電体材料であって、A サイトは Pb、Bi、Hf、Zr、V、W のいずれかの単元素または複合元素からなり、B サイトは Si、Ge のいずれかの単元素または複合元素からなる材料を採用することができる。具体的には、 $PbSiO_X$ 系 ($Pb_5Si_3O_X$ 、 $Pb_2Si_1O_X$)、 $PbGeO_X$ 系 ($Pb_5Ge_3O_X$ 、 $Pb_2Ge_1O_X$)、 $BiSiO_X$ 系 ($Bi_4Si_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$)、 $BiGeO_X$ 系 ($Bi_4Ge_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$)、 $ZrGeO_X$ 、 $HfGeO_X$ 、 $VGeO_X$ 、 $WGeO_X$ 、 $VSiO_X$ 、 $WSiO_X$ 等が挙げられる。なお、A サイトに Zr、Hf、V、W を用いた場合は、強誘電体の酸素欠損の抑制効果がある。

【0021】

本実施の形態にかかる塗布用セラミックス材料は、原材料を白金族元素触媒の存在下で攪拌した後、白金族元素触媒を除去して調製される。そして、得られたセラミックス材料は、公知の塗布法、例えば、スピコート法、ディッピング法によって基体上に塗布される。

【0022】

本実施の形態にかかるセラミックス材料を公知の方法によって熱処理することにより、セラミックス膜、例えば強誘電体膜を得ることができる。セラミックス膜は、例えば以下のようにして得られる。まず、本実施の形態にかかるセラミックス材料を基体上に塗布して塗布層を形成する。次に、必要に応じて、塗布層を乾燥および仮焼成する。次に、塗布層を熱処理することにより、塗布層を結晶化させてセラミックス膜を形成する。

【0023】

以下に、本実施の形態に係る製造方法のさらに詳細な実施例を図面を参照しながら説明する。

【0024】

(実施例)

まず、化学量論的組成に調整された、 $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ 膜を形成するためのゾル

・ゲル溶液（濃度：10重量%）を、プレート状の白金を入れた容器内で攪拌し、その後白金を除去して実施例にかかるセラミックス材料のサンプル1を得た。これに対し、白金を入れない他は、サンプル1と同様にしてセラミックス材料を調製した。これを比較サンプル1とする。なお、この実施例では、原材料のPbの過剰量を20モル%とした。ついで、サンプル1および比較サンプル1のセラミックス材料を用いて塗布膜を作製した。塗布膜は、サンプル1および比較サンプル1にかかるゾル・ゲル溶液をスピンコーティングによって白金電極上に塗布して形成した。このとき、スピンコーティングは、3000rpmで30秒間行った。次に、ホットプレートを用いて、塗布膜を150℃で2分間、さらに300℃で5分間加熱して仮焼成を行った。以上の塗布工程および仮焼成工程を3回繰り返すことによって、膜厚150nmの塗布層を形成した。

【0025】

次に、加圧型熱処理装置を用いて、塗布膜の結晶化を行った。結晶化条件としては、圧力9.9気圧、熱処理の温度を650℃、処理時間を10分間とした。

【0026】

次に、塗布膜上に直径100 μ m、厚さ100nmの白金電極を形成し、キャパシタを得た。これらのキャパシタを用いて強誘電特性（ヒステリシス）を測定した。その結果を図2（A）、（B）に示す。図2（A）は、本実施例にかかるサンプル1のヒステリシスを示し、図2（B）は、比較サンプル1のヒステリシスを示す。これらの結果から、本実施例のサンプル1は、比較サンプル1に比べ、低電圧で飽和する角形性が優れた良好なヒステリシスを有することが確認された。

【0027】

さらに、サンプル1にかかるセラミックス材料の経時的変化をみるために、以下の測定を行った。すなわち、セラミックス材料を調製した後、所定時間放置したセラミックス材料を用いて上述した方法と同様の方法でキャパシタサンプルを形成した。各サンプルについてヒステリシスを測定したところ、図3（A）～（D）に示す結果が得られた。図3（A）はセラミックス材料を調製した直後、図3（B）は調製後2週間、図3（C）は調製後4週間、図3（D）は調整後6週

間におけるセラミックス材料を用いたサンプルのヒステリシスである。これらの結果から、本実施例にかかるセラミックス材料を用いたキャパシタはいずれも角形性のよい良好なヒステリシスを有し、しかもこれらのヒステリシスはセラミックス材料を調製した後の時間にほとんど依存しないことが確認された。

【0028】

以上のように、本発明の実施例によれば、セラミックス材料を調製する際に白金族元素触媒を存在させることで、良好な強誘電特性を有するセラミックス膜を形成でき、しかも経時的变化のないセラミックス材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる製造方法を模式的に示す図である。

【図2】 (A), (B) は、実施例および比較例におけるサンプルのPZT膜のヒステリシス特性を示す図である。

【図3】 (A) ~ (D) は、実施例におけるサンプルのPZT膜のヒステリシス特性を示す図である。

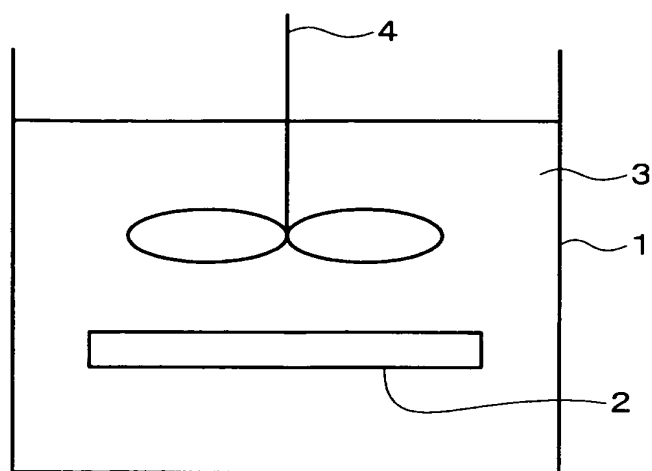
【符号の説明】

1 容器、2 白金族元素触媒、3 原材料、4 攪拌機

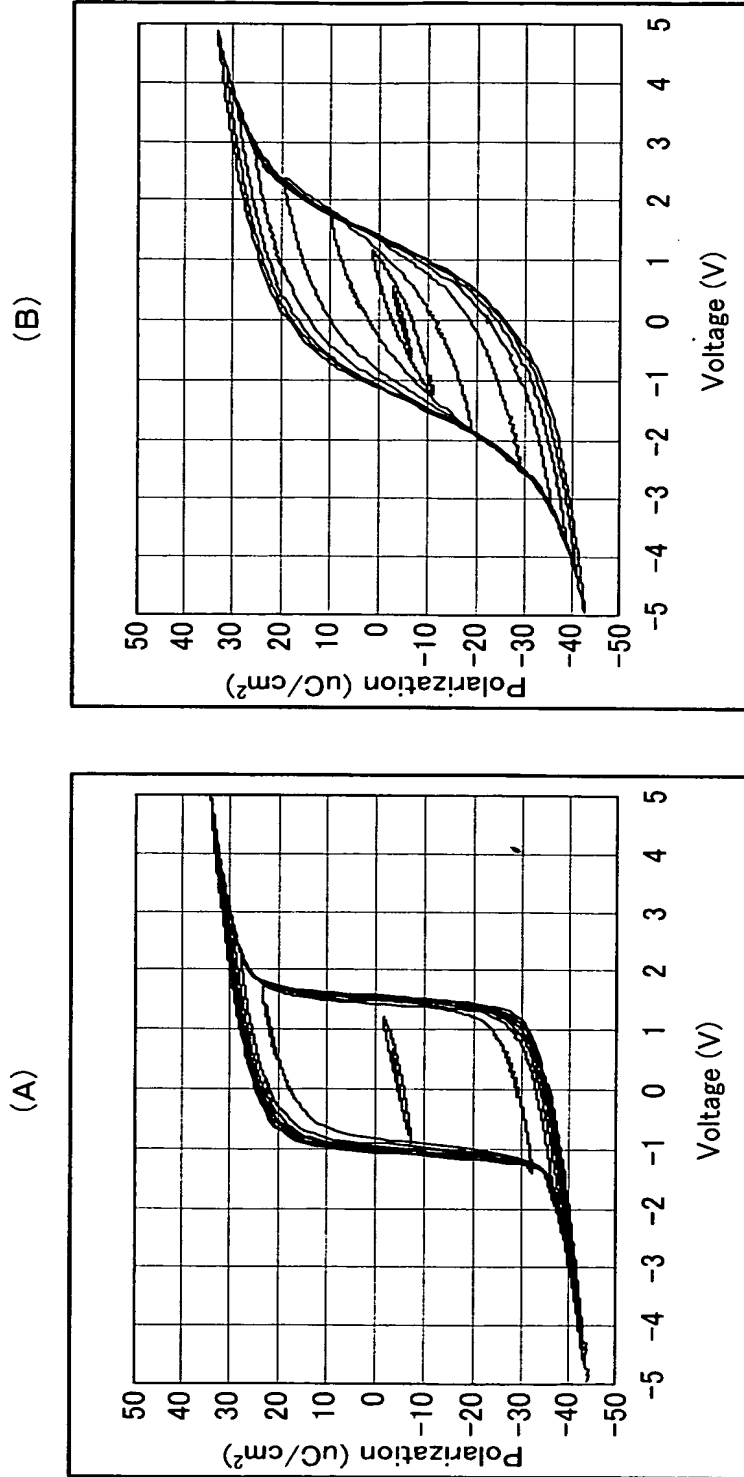
【書類名】

図面

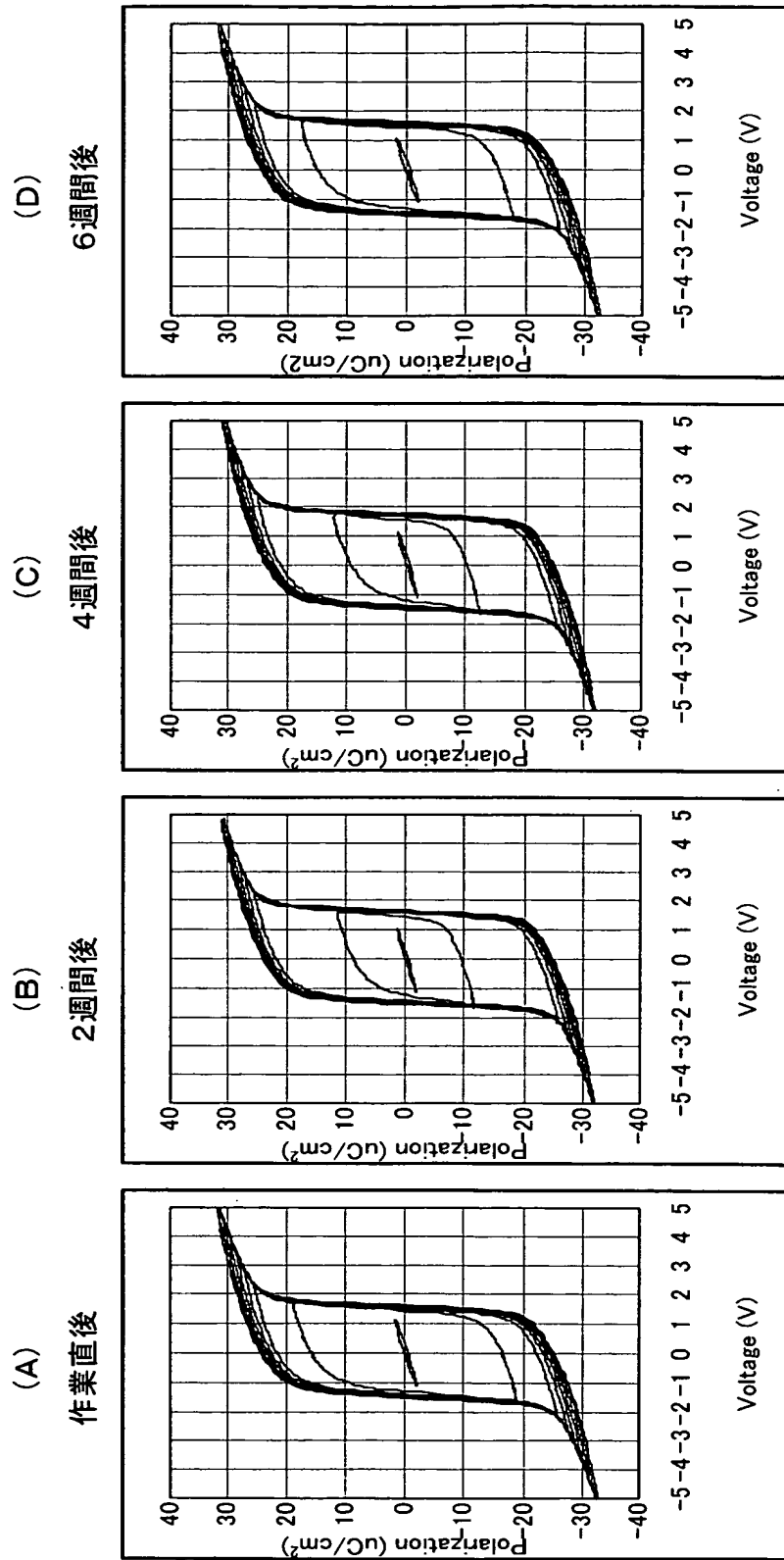
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができる、塗布用セラミックス材料の製造方法、およびセラミックス材料を提供する。

【解決手段】 塗布用セラミックス材料の製造方法は、複合酸化物を含む原材料 1 を白金族元素触媒 2 の存在下で攪拌することを含む。原材料は、複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料であることができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
セイコーエプソン株式会社